

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 11-329734

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/22

(21)Application number : 10-139509

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 21.05.1998

(72)Inventor : SATO YOSHIHARU  
OGATA TOMOYUKI

(30)Priority

Priority number : 10 57888 Priority date : 10.03.1998 Priority country : JP

**(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a white organic electroluminescent element having high luminous efficiency and improved stability.**SOLUTION:** This light emitting element comprises at least: a hole transport layer sandwiched between a positive electrode and a negative electrode, a light emitting layer, and a hole blocking layer on a substrate, wherein the light emitting layer contains an aromatic amine compound having a maximum fluorescence wavelength in a range of 400 to 500 nm, the ionization potential of the hole transport layer is larger than that of the light emitting layer by 0.1 eV or more, the ionization potential, of the hole blocking layer is larger than that of the light emitting layer by 0.2 eV or more, and at least the light emitting layer contains a fluorochrome whose maximum fluorescent wavelength is in a range of 550 to 650 nm.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
C 0 9 K 11/06	6 2 0	C 0 9 K 11/06	6 2 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B
			C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L （全 22 頁）

(21)出願番号	特願平10－139509	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成10年(1998)5月21日	(72)発明者	佐藤 佳晴 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(31)優先権主張番号	特願平10－57888	(72)発明者	緒方 朋行 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32)優先日	平10(1998)3月10日	(74)代理人	弁理士 長谷川 曉司
(33)優先権主張国	日本（J P）		

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

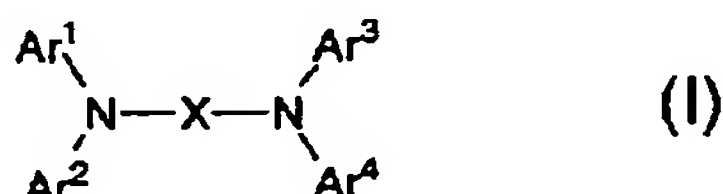
(57)【要約】  
【課題】 発光効率が高く、且つ安定性の向上した白色有機電界発光素子の提供。  
【解決手段】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層、発光層及び正孔阻止層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、該発光層が400～500nmの範囲に蛍光極大波長を有する芳香族アミン化合物を含有し、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより0.1eV以上大きく、正孔阻止層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより0.2eV以上大きく、少なくとも発光層に蛍光極大波長が550～650nmの範囲にある蛍光色素を含有させることを特徴とする有機電界発光素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層、発光層及び正孔阻止層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、該発光層が 400～500 nm の範囲に蛍光極大波長を有する芳香族アミン化合物を含有し、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより 0.1 eV 以上大きく、正孔阻止層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより 0.2 eV 以上大きく、少なくとも発光層に蛍光極大波長が 550～650 nm の範囲にある蛍光色素を含有させることを特徴とする有機電界発光素子。

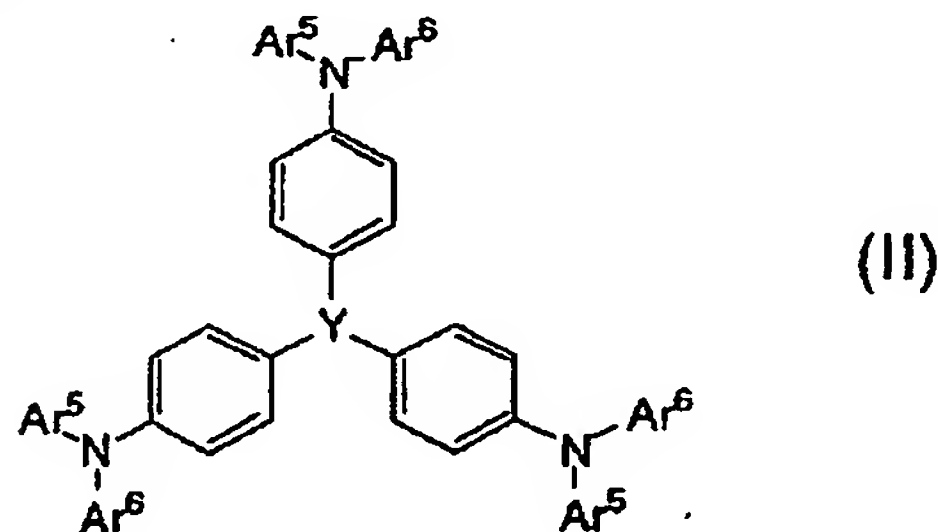
【請求項 2】 発光層に含まれる前記芳香族アミン化合物が下記一般式 (I) 又は (II) で表わされる芳香族アミン化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

## 【化 1】

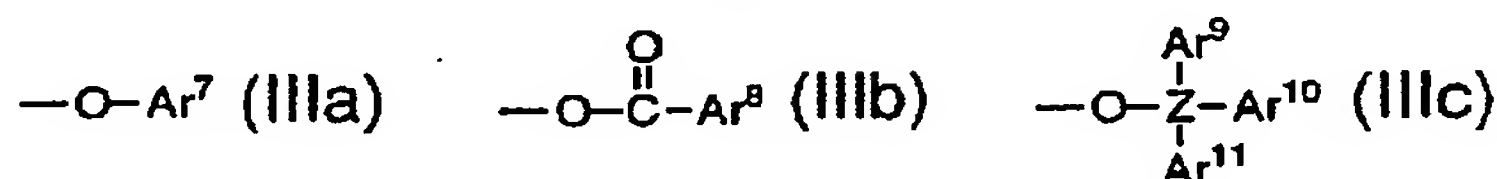


(式中、X は、各々置換基を有していてもよい二価の、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、 $\text{Ar}^1$  ないし  $\text{Ar}^4$  は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、X 及び  $\text{Ar}^1$  ないし  $\text{Ar}^4$  の中少なくとも一つは、縮合芳香族環基である)

## 【化 2】

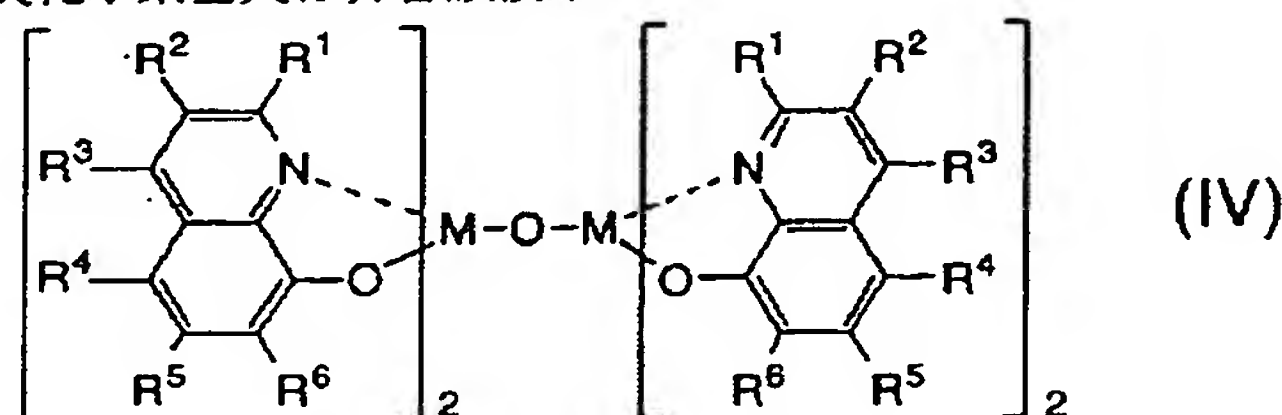


\*



(式中、Z は Si、Ge 又は Sn のいずれかの原子を表わし、 $\text{Ar}^9$  及び  $\text{Ar}^{10}$  は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす)

## 【化 5】



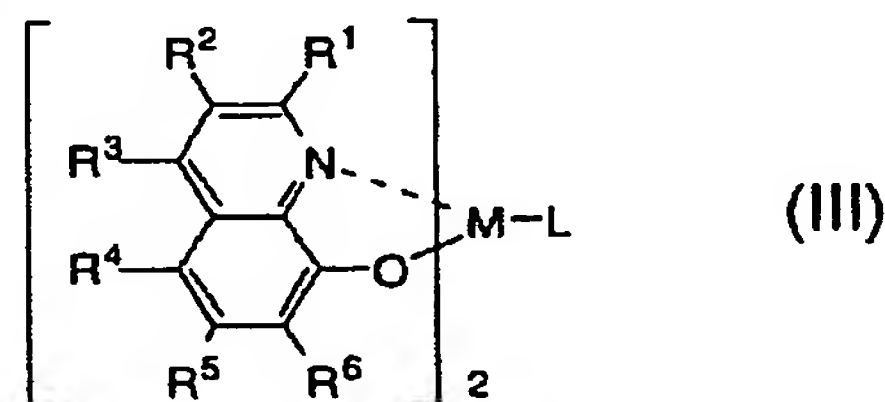
(式中、 $\text{R}^1$  ないし  $\text{R}^6$  は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル

基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、M は Al 原子又は Ga 原子を示し、L は下記一般式 (IIIa)、(IIIb) 又は、(IIIc) のいずれかの基を表わす)

【請求項 3】 発光層に含まれる前記蛍光色素の量が 0.1～10 重量% の範囲にあることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】 正孔阻止層が、下記一般式 (III) 若しくは (IV) で表わされる金属錯体、下記構造式 (V) を少なくとも一個含むトリアゾール誘導体又は下記一般式 (VI) で表わされるスチリル化合物の少なくとも一種で構成されることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

## 【化 3】



20

(式中、 $\text{R}^1$  ないし  $\text{R}^6$  は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、M は Al 原子又は Ga 原子を示し、L は下記一般式 (IIIa)、(IIIb) 又は、(IIIc) のいずれかの基を表わす)

## 【化 4】

30

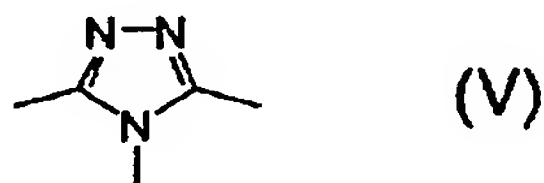
40 ※ 環基を表わす)

基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、ア

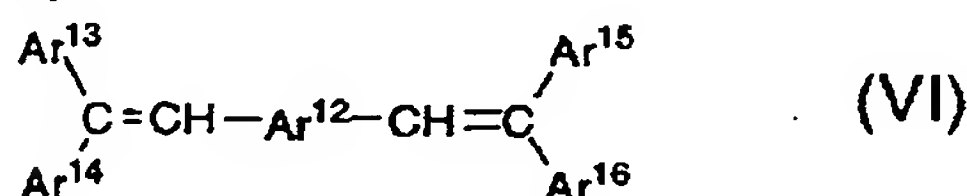
50

ルキルスルホニル基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、MはAl原子又はGa原子を示す)

【化6】



【化7】



(式中、 $Ar^{12}$ は、各々、置換基を有していてもよい二価の、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、 $Ar^{13}$ ないし $Ar^{16}$ は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす)

【請求項5】 正孔阻止層と陰極との間に電子輸送層を設けたことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 正孔阻止層の膜厚が、0.5～30nmの範囲にあることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 正孔輸送層が芳香族アミン化合物により形成されることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電界発光素子に関する。詳しくは、特定の芳香族アミンを含有する発光層に特定の蛍光色素をドープした有機電界発光素子に関する。本発明の有機電界発光素子は、高い発光効率の白色発光が達成でき、また安定性が向上しているので、フラットパネル・ディスプレイやマルチカラー表示素子、或いは面発光体としての特徴を生かした光源等への応用が期待される。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII～VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドープしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50～1000Hz)、
- 2) 駆動電圧が高い(～200V)、
- 3) フルカラー化が困難(特に青色)、
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い、

という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発( Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドープすること( J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)により、発光効率の向上や発光波長の変換等も行われている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)( Nature, 347巻, 539頁, 1990年)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]( Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年 他)、ポリ(3-アルキルチオフェン)( Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)の開発も行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】有機電界発光素子を用いて、多色又はフルカラー表示が可能な表示素子を作製するためには、二つの方法が考えられている。一つは、青色の光を発光させることのできる有機電界発光素子を励起光源として、緑及び赤の蛍光材料による蛍光変換を用いる方法である( Proc. 15th Int. Display Research Conference, 269頁, 1995年)。もう一つは、白色発光が可能な有機電界発光素子とカラーフィルターを組み合わせる方式である(特開平7-142169号公報)。

【0006】前者の青色発光と蛍光変換の組み合わせによる多色化、フルカラー化方式においては、青色有機電界発光素子の性能、特に、駆動時の寿命が問題である。これまでのところ、青色発光素子に関しては初期輝度100cd/m<sup>2</sup>で、8000時間の寿命が報告されているが( Inorganic and Organic Electroluminescence/EL 96 Berlin, ed. R. H. Mauch and H. E. Gumlich, p. 95, Wissenschaft und Technik Verlag,



Berlin)、蛍光変換によるロスや要求される実用輝度 $300\text{cd/m}^2$ を考えると、寿命が不十分なのが現状である。

【0007】後者の白色有機電界発光素子とカラーフィルタを組み合わせる方式では、白色発光の発光効率が問題であった(第55回応用物理学会学術講演会講演予稿集、19p-H-6、992頁、1994年;第56回応用物理学会学術講演会講演予稿集、28p-V-7、1028頁、1995年)。白色発光に対しては、多色化、フルカラー化への要求以外に、白色発光そのものを表示光としたり、液晶ディスプレイ等のバックライトに使用するニーズもあり、その波及効果は大きいと言える。従って、表示素子の基本とでも言うべき白色発光に対しては、更なる改良検討が望まれている。

【0008】白色発光を達成するために、これまで、青色発光層、緑色発光層及び赤色発光層を積層する方式

(特開平6-207170号公報;同平7-142169号公報)が開示されているが、駆動に伴う白色ELスペクトルの変化による色ずれや、再結晶ゾーンが複数の層に跨がるために発光効率が低いという問題点があった。この点を解決するために、青、緑、赤の各蛍光色素を発光層中に同時にドーブすることが考えられ、塗布型ポリマーでは塗布液調整の段階で各色の蛍光色素を混合することにより容易に白色が得られるが(Appl. Phys. Lett., 64巻, 815頁, 1994年)、ポリマーの場合、不純物の制御が困難なため発光効率及び駆動安定性が実用には遠いのが現状である。低分子を用いた真空蒸着法により各色の蛍光色素を発光層ホスト中にドーブすることは可能であるが、同時に多数の蒸着源の蒸着速度を制御して各蛍光色素のドーブ量を調整するので、実際の生産を考えると非常に困難であると言わざるを得ない。

【0009】上述の様に、白色発光素子に対しては、出来るだけ単純な層構成、例えば、発光層は単層で、且つ、発光効率が高く、白色の色ずれが起きにくく、しかも、駆動時に安定な特性が求められている。本発明は、発光効率が高く、且つ安定性の向上した白色有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、かかる実状に鑑み鋭意検討した結果、特定の芳香族アミンを含有する発光層に特定の蛍光色素をドーブさせ、且つ正孔輸送層、発光層及び正孔阻止層のイオン化ポテンシャルの相対関係を特定することにより上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の要旨は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層、発光層及び正孔阻止層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、該発光層が $400\sim 500\text{nm}$ の範囲に蛍

光極大波長を有する芳香族アミン化合物を含有し、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより $0.1\text{eV}$ 以上大きく、正孔阻止層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより $0.2\text{eV}$ 以上大きく、少なくとも発光層に蛍光極大波長が $550\sim 650\text{nm}$ の範囲にある蛍光色素を含有させることを特徴とする有機電界発光素子にある。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、8は陰極を各々表わす。基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等の透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0013】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物等の金属酸化物、ヨウ化銅等のハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子等により構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多い。また、銀等の金属微粒子、ヨウ化銅等の微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等の場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極2は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、 $60\%$ 以上、好ましくは $80\%$ 以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、 $5\sim 1000\text{nm}$ 、好ましくは $10\sim 500\text{nm}$ 程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一でもよい。また、更には上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層す

ることも可能である。

【0014】陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、且つ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、Tgとして85℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0015】このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の第三級芳香族アミン単位を連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される二個以上の第三級アミンを含み二個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号明細書)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4,764,625号明細書)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で第三級芳香族アミン単位を連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族第三級アミン単位を連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で第三級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジビリルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、シラザン化合物(米国特許第4,950,950号明細書)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0016】上記の化合物以外に、正孔輸送層の材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン(Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)、ポリフォスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子(Synthetic Metals, 55~57巻, 4163頁, 1993年)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年)等の高分子材料が挙げられる。

【0017】上記の正孔輸送材料を塗布法或いは真空蒸着法により前記陽極2上に積層することにより正孔輸送層4を形成する。塗布法の場合は、正孔輸送材料を一種又は二種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤等の添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法等の方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0018】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板1上の陽極2上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4を形成する場合、更に、アクセプターとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/又は金属塩(特開平4-320484号公報)、ベンゾフェノン誘導体及びチオベンゾフェノン誘導体(特開平5-295361号公報)、フラレン類(特開平5-331458号公報)等を $10^{-3}$ ~10重量%の濃度でドープして、フリーキャリアとしての正孔を生成させることにより、低電圧駆動を可能にすることができる。正孔輸送層4の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0019】陽極2と正孔輸送層4のコンタクトを向上させるために、図3に示す様に、陽極バッファ層3を設けることが考えられる。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、即ち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。こ



の目的のために、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、スターバースト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ヒドラゾン化合物（特開平4-320483号公報）、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体（特開平4-220995号公報）、p-（9-アントリル）-N,N-ジ-*p*-トリルアニリン（特開平3-111485号公報）、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン（特開平4-145192号公報）、ポリアニリン（Appl. Phys. Lett., 64巻, 1245頁, 1994年参照）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（特開平8-31573号公報）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（第43回応用物理学関係連合講演会, 27a-SY-9, 1996年）が報告されている。

【0020】上記陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィリン化合物又はフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる：

ポルフィン

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィンコバルト(II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅(II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン亜鉛(II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィンバナジウム(IV)オキシド

5,10,15,20-テトラ(4-ビリジル)-21H,23H-ポルフィン

29H,31H-フタロシアニン

銅(II)フタロシアニン

亜鉛(II)フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅(II)4,4',4'',4'''-テトラアザ-29H,31H-フタロシアニン

【0021】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、更に、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは10~50nmである。

【0022】正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において、陽

極2から注入された正孔輸送層を通過して輸送された正孔と、陰極8から注入された正孔阻止層6を通過して輸送された電子を効率よく再結合させることにより白色発光する化合物より形成される。そのためには、正孔輸送性と電子輸送性の両方を兼ね備え、しかも正孔移動度及び電子移動度が大きく、更に安定性に優れたトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

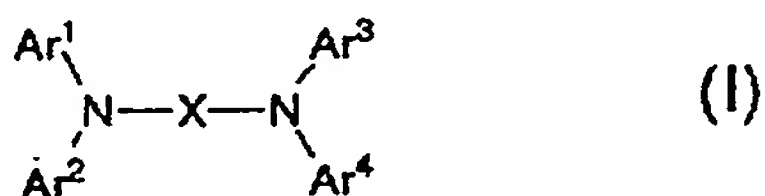
【0023】本発明においては、発光層は、薄膜状態での蛍光極大波長が400~500nmの範囲にある芳香族アミン化合物をホスト材料として、分散状態又は希薄溶液状態における蛍光極大波長が550~650nmの範囲にある蛍光色素を、上記ホスト材料に対して0.1~10重量%含有させることにより、高効率の白色発光を可能とすることができる。このことを図4に示すCIE色度座標図(JISZ8701)を用いて説明する。白色発光は図中のWで示す白色点( $x=y=1/3$ )を中心とする領域で表わされる。400~500nmに蛍光極大波長を有する青色ホスト材料の発光は、図4では青緑、青、青紫の領域に位置する。一方、蛍光極大波長が550~650nmのドーピング用蛍光色素の発光は、図中の黄緑、黄、橙、赤の領域に対応する。例えば、青紫色発光のホスト材料としてa点のものをを使う場合、ドーピング色素としてb点のものを組み合わせると、加法混色によりab線で表わされる色が達成され、ドーピング量を調整することで白色領域の発光が得られる。同様に、青色ホスト材料としてc点のものとドーピング色素としてd点のものを選べば、白色領域を幅広く横切るcd線が得られ、ドーピング濃度依存に緩やかに依存する白色発光素子が達成される。ef線、ef'線についても同様である。

【0024】本発明においては、上記の条件を満たす青色ホスト材料として蛍光性芳香族アミン化合物を用いる。従来も、芳香族アミン化合物を正孔輸送性の発光層として用いる試みはなされているが、正孔輸送層を陽極との間に設けなかったり(Jpn. J. Appl. Phys., 32巻, L917頁, 1993年)、発光層のイオン化ポテンシャルが正孔輸送層のイオン化ポテンシャルより高かったり(Jpn. J. Appl. Phys., 35巻, 4819頁, 1996年)したために、素子の発光効率も低く、また、安定性の低い青色発光素子しか得られていなかった。本発明においては、正孔輸送性の芳香族アミン化合物を発光層として有効に用いるために、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルより0.1eV以上小さいイオン化ポテンシャルを有する蛍光性芳香族アミンを用いることが好適であることを見出した。この素子構造により、素子通電時の発光層における正孔濃度を高めることと、発光層内での再結合によるエキシトンの陽極での消光を防止することが同時に達成される。

【0025】本発明の有機電界発光素子における発光層材料として、正孔輸送層とのイオン化ポテンシャルの関係を満たす限りにおいて芳香族アミン化合物に更なる制限はないが、発光層の結晶化防止、熱安定性を考慮すると高いガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有することが望ましい。高いT<sub>g</sub>を有する芳香族アミン化合物として、少なくとも一つの縮合芳香族環基を置換基として有する第三級窒素原子を含有することが有用である。このことから、発光層に含まれる芳香族アミンが下記一般式(I)又は(II)で表わされる芳香族アミン化合物から選ば

【0026】

【化8】



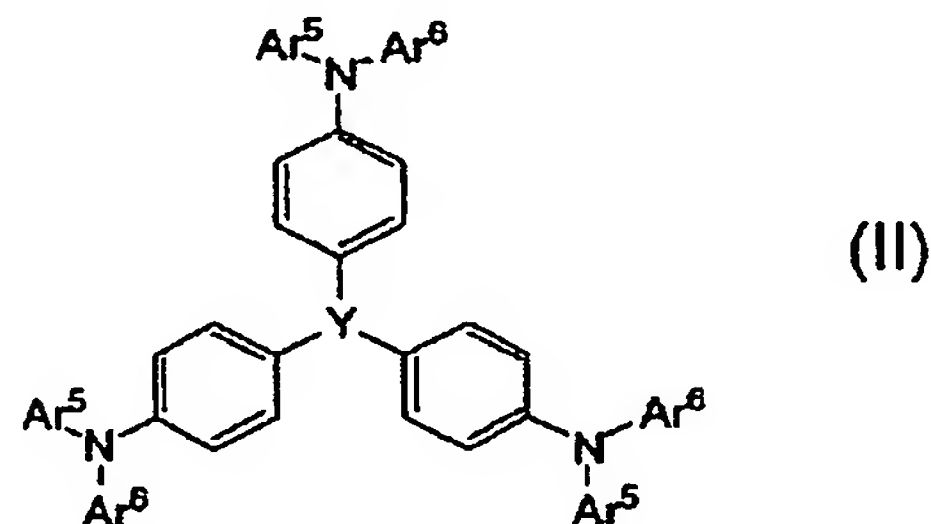
【0027】前記一般式(I)において、好ましくは、Xは、各々置換基を有していてもよい二価の、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピナフチル、フルオレン環、フェナントレン環、ビレン環、アクリジン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、ビビリジル環、ピフェニルを示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

【0028】Ar<sup>1</sup>ないしAr<sup>4</sup>は、好ましくは、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビレニル基、ビリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基を示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチ

ルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

【0029】

【化9】



【0030】前記一般式(II)において、Yは窒素原子又は1, 3, 5-位に置換する三価のベンゼン環から選ばれる。Ar<sup>5</sup>及びAr<sup>6</sup>は、好ましくは、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビレニル基、ビリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基を示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

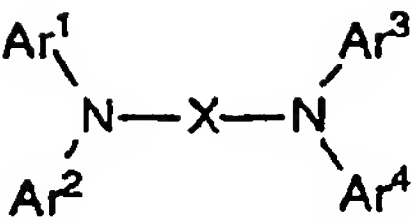
【0031】本発明においては、前記一般式(I)又は一般式(II)に示す分子構造により、T<sub>g</sub>を85℃以上とすることができ、この耐熱性の向上により容易には結晶化しない非晶質薄膜を与えることが可能であり、正孔輸送層や電子輸送層等との間における分子の相互拡散を85℃以上の高温下でも十分に抑制することが出来る。また、イオン化ポテンシャルも正孔輸送層のそれより0.1eV以上小さくすることができ、また、400～500nmの波長領域に蛍光極大を有する発光層が設計できる。前記一般式(I)及び(II)で表わされる芳香族アミン化合物の好ましい具体例を表1ないし表5に示すが、これらに限定されるものではない。

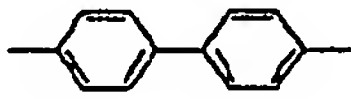
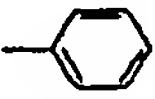
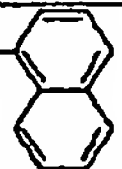
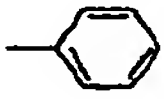
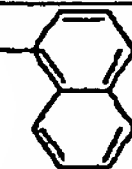
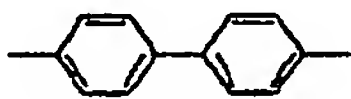
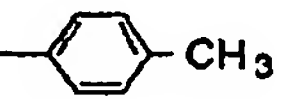
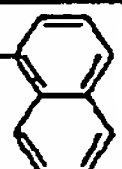
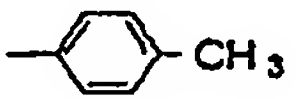
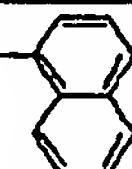
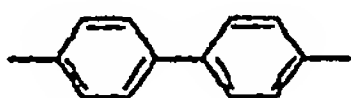

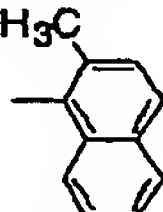

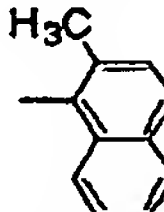
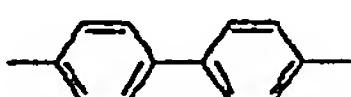

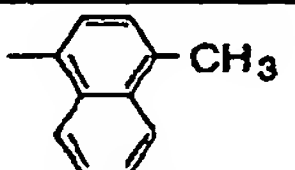

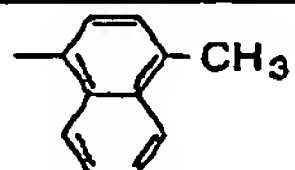
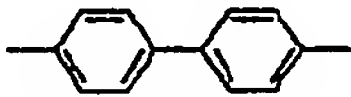
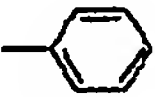
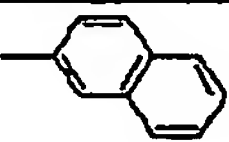
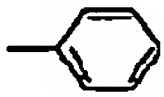
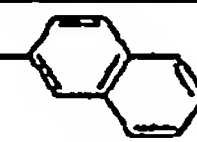
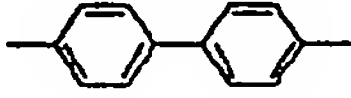
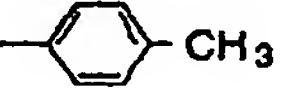
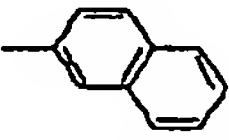
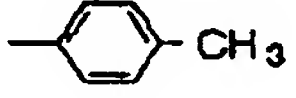
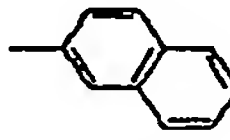
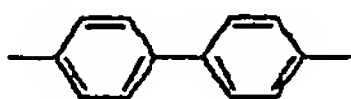
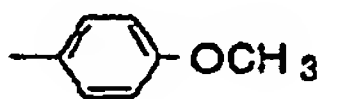
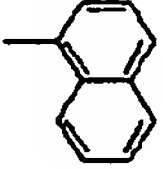
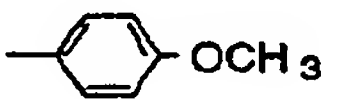
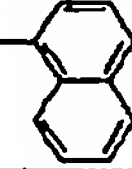
【0032】

【表1】



表一 1



番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>
(I-1)					
(I-2)					
(I-3)					
(I-4)					
(I-5)					
(I-6)					
(I-7)					

【0033】

【表2】

表-2

番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>
(1-8)					
(1-9)					
(1-10)					
(1-11)					
(1-12)					
(1-13)					
(1-14)					

表-3

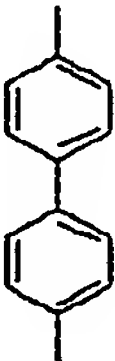

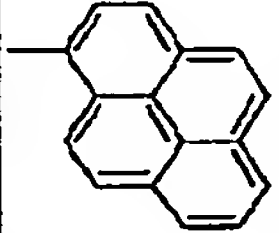
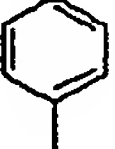
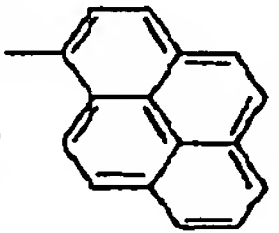
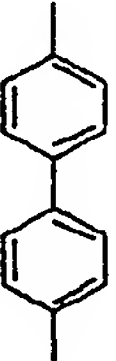

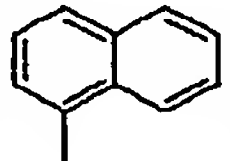
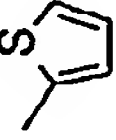
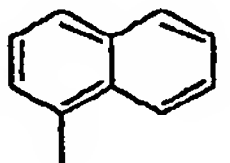
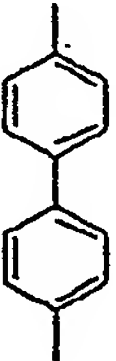

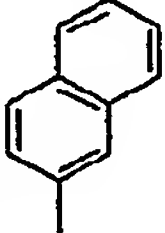

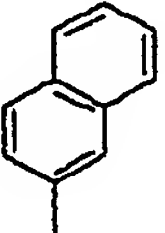
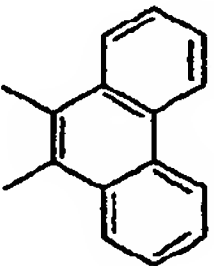
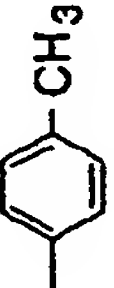
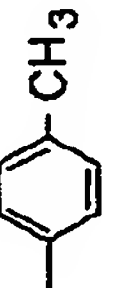
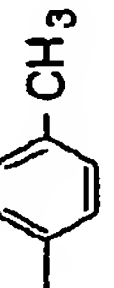
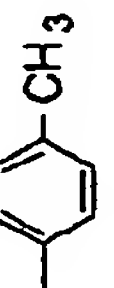
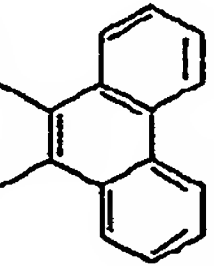

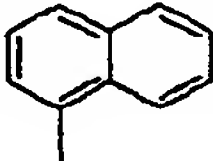

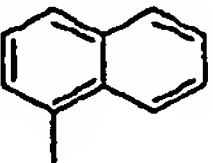
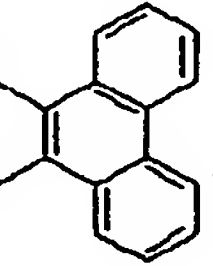
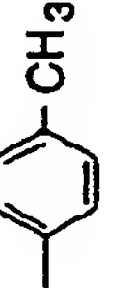
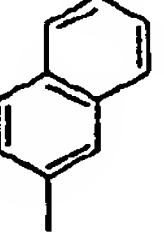
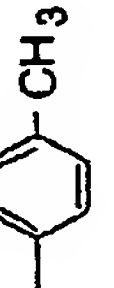
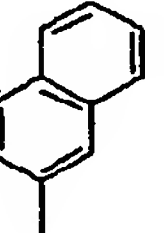
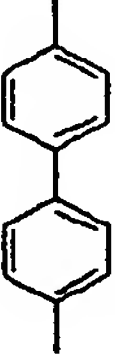
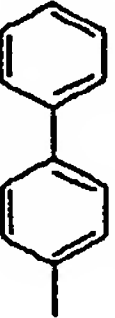
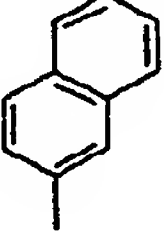
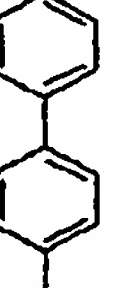
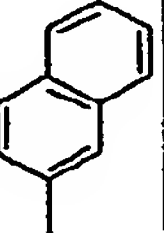
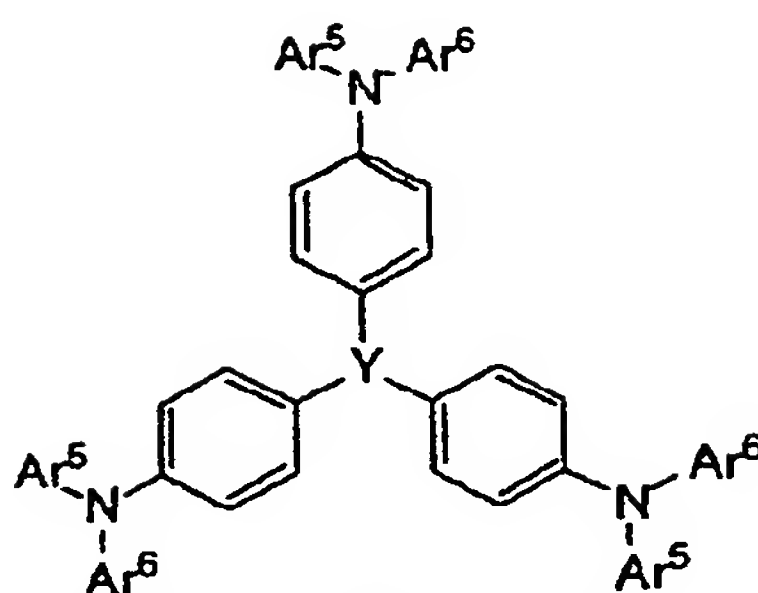
番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>
(I-15)					
(I-16)					
(I-17)					
(I-18)					
(I-19)					
(I-20)					
(I-21)					



表-4

番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>4</sup>
(1-22)					
(1-23)					
(1-24)					
(1-25)					
(1-26)					
(1-27)					
(1-28)					

表-5



番号	Ar <sup>5</sup>	Ar <sup>6</sup>	Y
(II-1)			
(II-2)			
(II-3)			
(II-4)			
(II-5)			
(II-6)			
(II-7)			
(II-8)			
(II-9)			
(II-10)			
(II-11)			

【0037】これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。前記芳香族アミン化合物をホスト材料として、発光層にドーブされる蛍光色素としては、分散状態又は希薄溶液状態における蛍光極大波長が550～650nmの範囲にある蛍光色素であればよい。ここで分散状態又は希薄溶液状態は蛍光色素の濃度消光が起こらない濃度範囲を意味し、通常は10重量%以下である。黄緑から黄色の蛍光を有する色素としては、例えば、ルブレンを代表とするナフタセン誘導体（特開平4-335087号公報）、ベリミドン誘導体（特開平4-320485号公報）、橙色蛍光色素としては、ベンゾチオキサンテン誘導体（特開平5-222362号公報）、DCM色素（特開

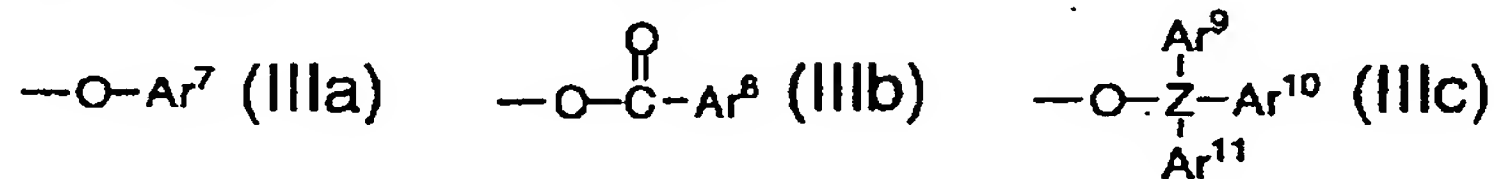
昭63-264692号公報）、ローダミン色素等が、赤色蛍光色素としては、アザベンゾチオキサンテン誘導体（特願平9-88172号明細書）、フェノキサゾン、DCJ色素（Chem. Funct. Dyes, Proc. Int. Symp., 2nd 1992年, 536頁）、ルモゲンフレッド等のベリレン顔料等が挙げられる。上記の蛍光色素を青色ホスト材料に0.1～10重量%の濃度範囲においてドーブすることで、ホスト材料からの発光にドーブ色素からの発光を加えることにより所望の白色発光を得ることができる。

【0038】白色のバランスを採るために、また、発光効率を向上させるために、400～500nmに蛍光極大波長を希薄状態で有する蛍光色素を更にドーブして加

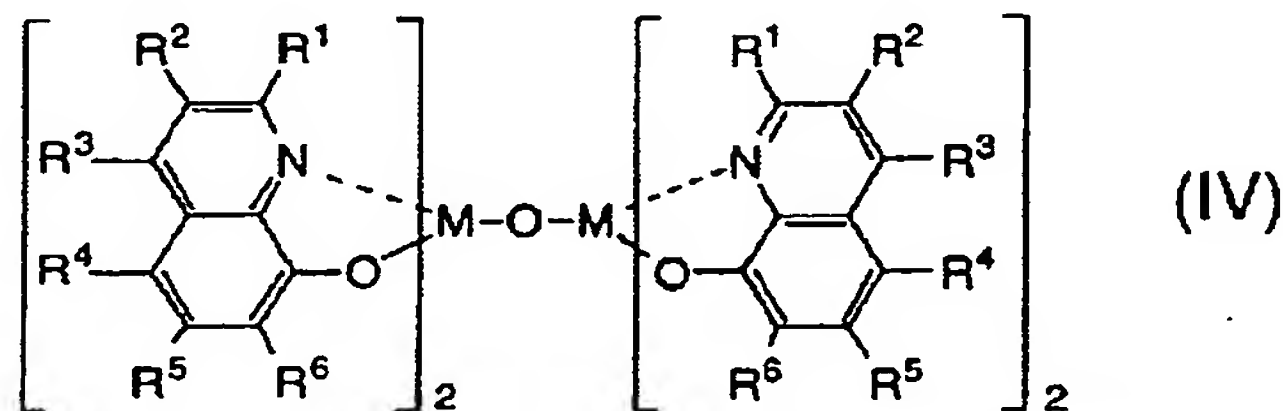
えることも有効である。この目的に用いられるドーブ色素としては、例えば、ペリレン等の縮合多環芳香族環（特開平5-198377号公報）、クマリン誘導体、ナフタル酸イミド誘導体（特開平4-320486号公報）、芳香族アミン誘導体（特開平8-199162号公報）等が挙げられる。これらのドーブ色素が、ホスト材料に含有される割合は0.1~10重量%の範囲にあることが好ましい。上記400~500nmの蛍光色素は発光層中に均一にドーブされてもよいし、部分的にドーブされてもよい。真空蒸着法で上記のドーピングを行う方法としては、共蒸着による方法と蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法がある。尚、上記のドーピング濃度範囲内であれば、ホスト材料のイオン化ポテンシャルがドーピングにより変化することはない。

【0039】上記各ドーバントが発光層中にドーブされる場合、発光層の膜厚方向において均一にドーブされるが、膜厚方向において濃度分布があったり、発光層に部分的にドーブされても構わない。例えば、正孔輸送層との界面近傍にのみドーブしたり、逆に、正孔阻止層界面近傍にドーブしてもよい。発光層5は、正孔輸送層4と同様にして塗布法或いは真空蒸着法により正孔輸送層4上に積層することにより形成される。但し、塗布法の場合には既に薄膜形成されている正孔輸送層を溶解させない溶媒を使用する必要がある。発光層5の膜厚は、通常、5~300nm、好ましくは10~100nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0040】発光層5の上には正孔阻止層6が設けられる。正孔阻止層6は、発光層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる\*



【0044】（式中、ZはSi、Ge又はSnのいずれかの原子を表わし、Ar<sup>9</sup>又はAr<sup>10</sup>は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす）

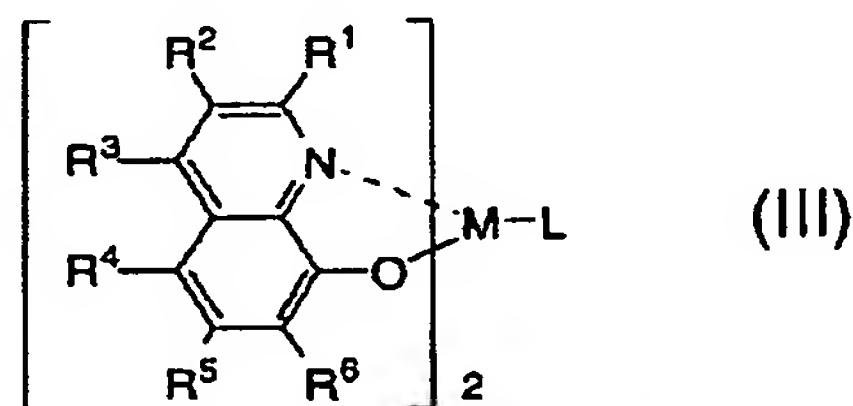


【0046】（式中、R<sup>1</sup>ないしR<sup>6</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、α-ハロアルキル

\*化合物より形成される。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、及び、正孔を効率的に発光層内に閉じこめるために、発光層のイオン化ポテンシャルより0.2eV以上大きいイオン化ポテンシャルの値を有する必要がある。正孔輸送層は電子輸送能力を持たない材料で構成されることから、正孔阻止層は正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。このような条件を満たす正孔阻止層材料としては、以下の一般式(III)で表わされる混合配位子錯体、

【0041】

【化10】



【0042】（式中、R<sup>1</sup>ないしR<sup>6</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、α-ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、MはAl原子又はGa原子を示し、Lは以下に示す一般式(IIIa)、(IIIb)又は(IIIc)のいずれかの基を表わす）

【0043】

【化11】

\*以下の一般式(IV)で表わされる二核金属錯体、

【0045】

【化12】

基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、MはAl原子又はGa原子を示す）

以下の構造式(IV)で示される1,2,4-トリアゾー



ル環を少なくとも一個有する化合物、

【0047】

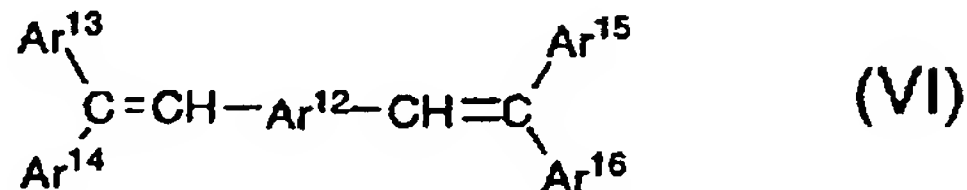
【化13】



【0048】以下の一般式 (V) で示されるスチリル化合物が挙げられる。

【0049】

【化14】



【0050】(式中、 $Ar^{12}$ は、各々置換基を有していてもよい二価の、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、 $Ar^{13}$ ないし $Ar^{16}$ は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表わす)

前記一般式 (III) で示される混合配位子錯体の具体例として、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (フェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト (オルト-クレゾラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (メタ-クレゾラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (パラ-クレゾラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (オルト-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (メタ-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 3-ジメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 6-ジメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (3, 4-ジメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 6-ジフェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト)

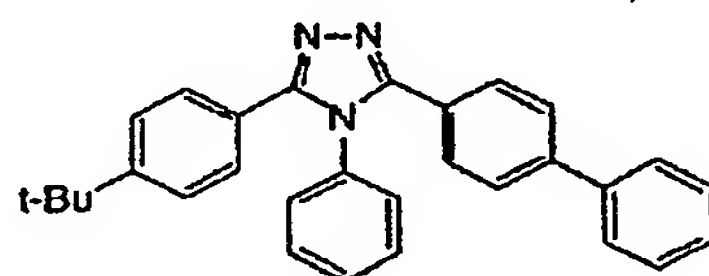
(2, 4, 6-トリフェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 4, 6-トリメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 3, 6-トリメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (1-ナフトラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム

ム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリフェニルシラノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリフェニルゲルマノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリス (4, 4, -ビフェニル) シラノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (オルト-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (メタ-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト) (パラ-クレゾラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト) (オルト-クレゾラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (フェノラト) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (オルト-クレゾラト) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (1-ナフトラト) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリフェニルシラノラト) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリス (4, 4-ビフェニル) シラノラト) ガリウム等が挙げられる。特に好ましくは、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) (トリフェニルシラノラト) アルミニウムが挙げられる。

【0051】前記一般式 (IV) で表わされる二核金属錯体の具体例として、ビス (2-メチル-8-キノラト) アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス- (2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス- (2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス (4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス- (4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス (2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス- (2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム、ビス (5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス- (5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス (5-クロロ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス- (5-クロロ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム

27

ノリノラト) アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(5-クロロ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム等が挙げられる。特に好ましくは、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム- $\mu$ \*

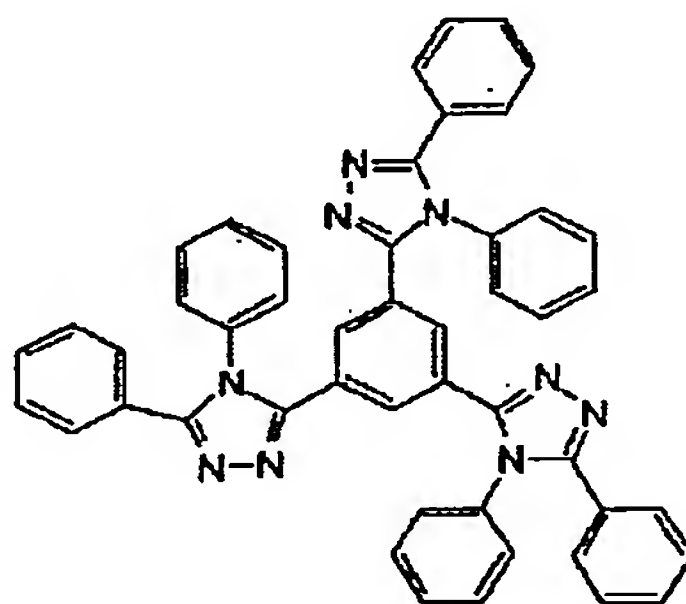
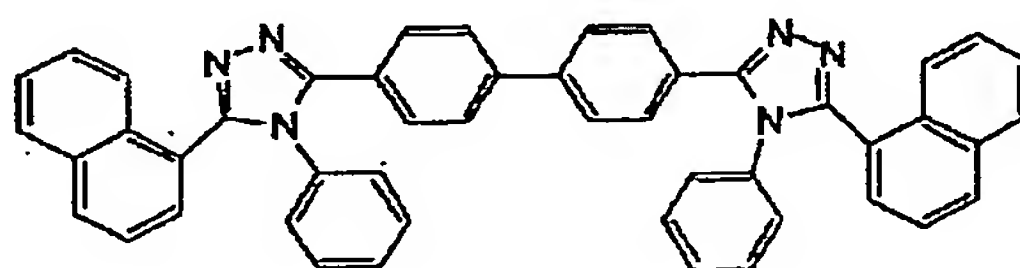
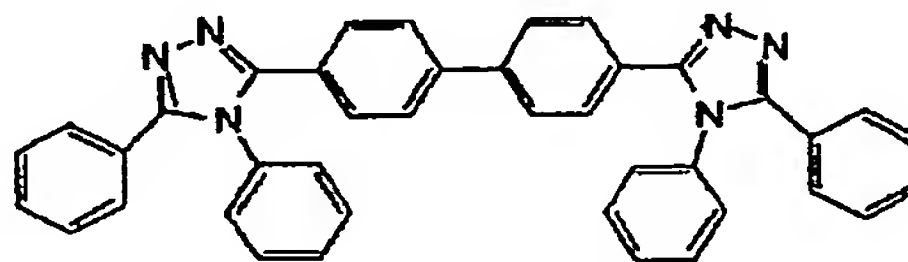
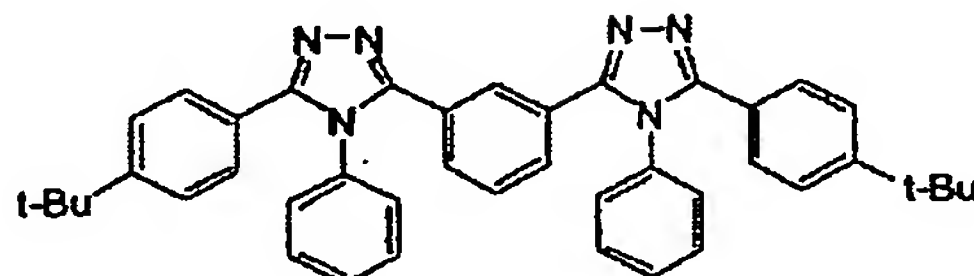
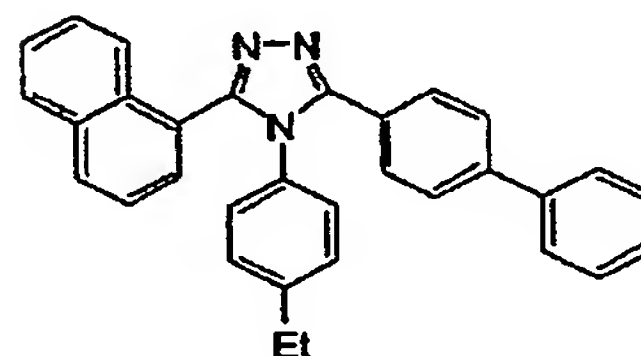


28

\*-オキソ-ビス-(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウムが挙げられる。前記構造式(V)で表わされる1, 2, 4-トリアゾール環を少なくとも一個有する化合物の具体例を以下に示す。

【0052】

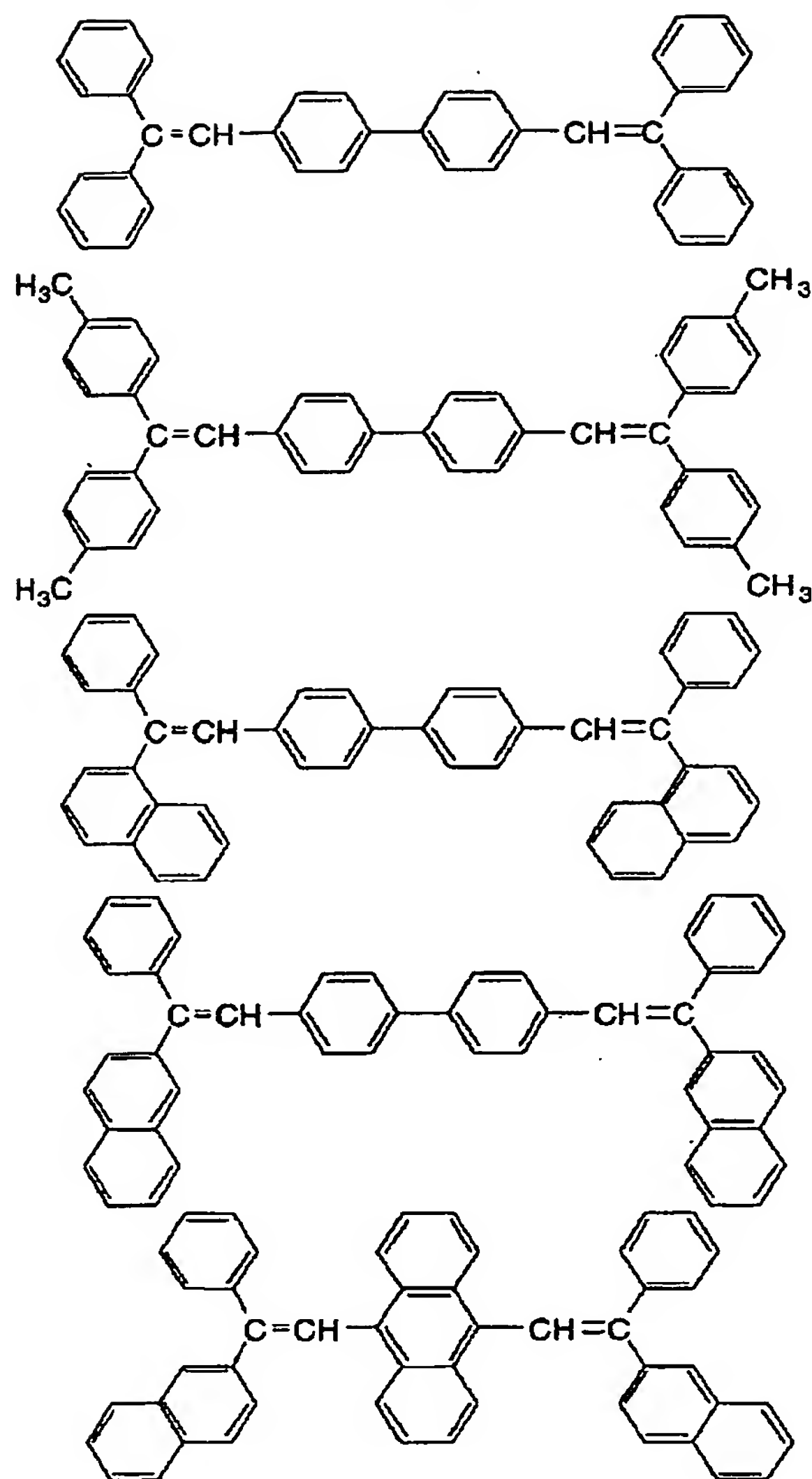
【化15】



【0053】前記一般式(VI)で表わされるスチリル化合物の具体例としては、例えば以下に構造式を示すスチリルビフェニル誘導体が挙げられる。

【0054】

【化16】



【0055】正孔阻止層6の膜厚は、通常、0.3～100nm、好ましくは0.5～30nmである。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。素子の発光効率を更に向上させることを目的として、正孔阻止層6と陰極8の間に電子輸送層7を設けることが考えられる。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層6の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層は、発光層での再結合により生成するエキシトンが拡散して陰極8で消光されるのを防ぐ効果を有する。電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率が高く、且つ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

【0056】このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322

362号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報）、ジスチリルビフェニル誘導体（特開平3-231970号公報）、シロール誘導体（特開平9-87616号公報）、3又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体（Appl. Phys. Lett., 71巻, 3338頁, 1997年）、ベンズオキサゾール金属錯体（特開平6-336586号公報）、ベンゾチアゾール金属錯体（特開平9-279134号公報）、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第5,645,948号明細書）、キノキサリン化合物（特開平6-207169号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-*t*-ブチル-9,10-*N,N'*-ジシアノアントラキノンジイミン（Phys. Stat. Sol. (a), 142巻, 489頁, 1994年）、*n*型水素化非晶質炭化シリコン、*n*型硫化亜鉛、*n*型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層7の膜厚は、通常、5～200nm、好ましくは10～100nmである。

【0057】陰極8は、電子輸送層7に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0058】更に、陰極と発光層又は電子輸送層の界面にLiF、Li<sub>2</sub>O等のアルカリ金属化合物やアルカリ土類ハロゲン化物等の極薄膜（0.1～5nm）を挿入することは、素子の効率を向上させる有効な方法である（Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年；IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年；特願平9-86662号明細書）。陰極8の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、銅、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0059】尚、図1とは逆の構造、即ち、基板上に陰極8、電子輸送層7、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い二枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2及び図3に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。本発明の有機電界発光素子によれば、発光効率の高く、安定性に優れた白色発光が得られ、直視型の表示素子として有用であるばかりでなく、バックライト光源としても機能し、更には、カラーフィ



ルタと組み合わせることによりフルカラー表示素子を作製することも可能である。

【0060】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

参考例1

ガラス基板をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr 以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。例示化合物(I-3)をセラミック坩堝に入れ、坩堝の周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時の坩堝の温度は、200～260℃の範囲で制御した。蒸着時の真空\*

度は $1.8 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.3 \times 10^{-4}$  Pa)で、蒸着速度0.3 nm/秒で膜厚82 nmの一様で透明な膜を得た。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5.06 eVの値を示した。この蒸着膜を水銀ランプ(波長 350 nm)で励起して測定した蛍光波長の極大は465 nmで、青色の蛍光であった。また、例示化合物の粉末試料について、セイコー電子社製DSC-20により示差熱分析測定したところTgは93℃と高い値を示した。同様にして、他の例示化合物についてイオン化ポテンシャル、蛍光極大波長、Tgを測定した結果を表-6に示す。

【0061】

【表6】

表-6

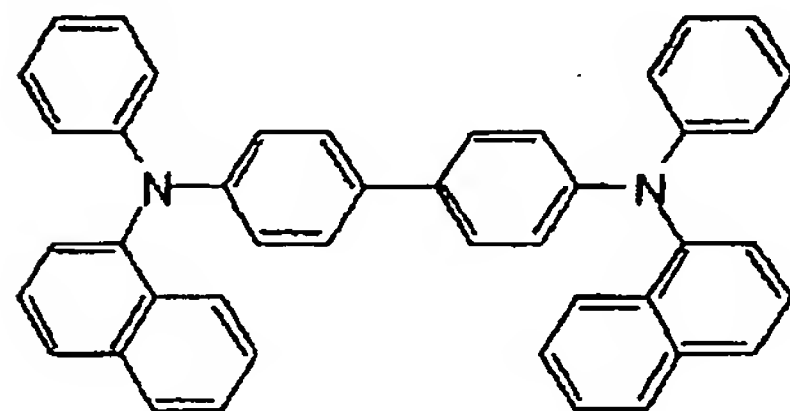
化合物番号	イオン化ポテンシャル [eV]	蛍光極大波長 [nm]	Tg [°C]
I-3	5.06	465	93
I-5	5.08	445	88
I-10	5.00	450	146
I-27	5.09	470	142
I-28	5.05	480	120

【0062】参考例2

正孔輸送層の材料としては、例示化合物(I-3)に代えて、以下に示す4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(H-1)を蒸着源と

【0063】

【化17】



(H-1)

【0064】した他は参考例1と同様にして蒸着膜を作製した。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを測定したところ、5.25 eVの値を示した。

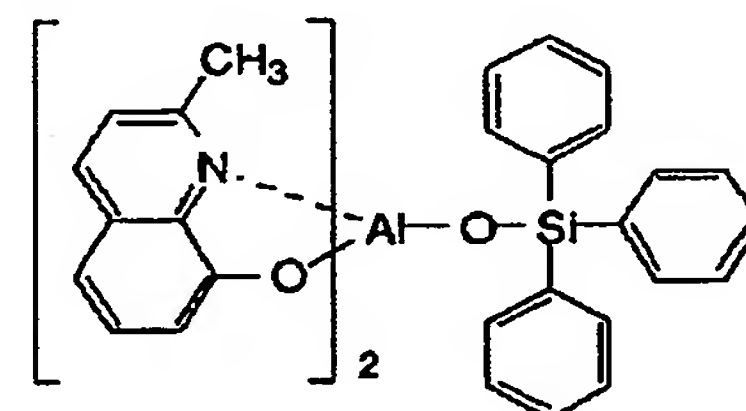
参考例3

正孔阻止層の材料として、例示化合物(I-3)に代えて、下記に示すビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリフェニルシラノラト)アルミニウム錯体(HB-1)を蒸着源とした他は参考例1と同様にして蒸着膜を

作製した。

【0065】

【化18】



(HB-1)

【0066】この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを測定した結果、5.51 eVであった。

40 実施例1

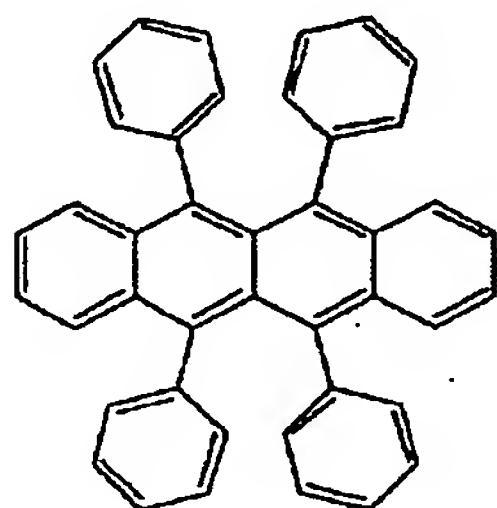
図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120 nm堆積したもの(ジオマテック社製;電子ビーム成膜品;シート抵抗15Ω)を通常のリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2 mm幅のストライプにパターンニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内

に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

【0067】正孔輸送層材料として、4, 4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニル(H-1)をセラミック坩堝に入れ、坩堝の周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時の坩堝の温度は、 $275 \sim 280^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.1 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.5 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度 $0.3 \text{ nm/秒}$ で膜厚 $60 \text{ nm}$ の正孔輸送層4を得た。次に、発光層5を、例示化合物(I-10)をホスト材料として、下記に構造式を示すルブレン(D-1)をドーブ蛍光色素として、二元同時蒸着法により、上記正孔輸送層4の上に蒸着を行った。

【0068】

【化19】

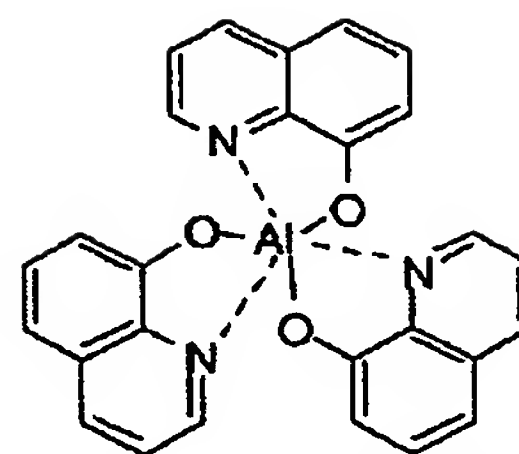


(D-1)

【0069】この時の例示化合物(I-10)の坩堝温度は $320 \sim 330^\circ\text{C}$ の範囲で、ルブレンの坩堝温度は $200^\circ\text{C}$ で制御した。蒸着時の真空度は $1.1 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.5 \times 10^{-4}$  Pa) で、ホスト材料の蒸着速度 $0.2 \text{ nm/秒}$ で、膜厚は $30 \text{ nm}$ であった。この時、最初の膜厚 $15 \text{ nm}$ の領域で、ルブレン坩堝のシャッターを開けずにドーブしない領域とし、後半の $15 \text{ nm}$ の領域ではルブレンがホスト材料に対して $0.4$ 重量%となるようにした。続いて、正孔阻止層6の材料として、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリフェニルシラノラト)アルミニウム錯体(HB-1)を上記発光層5の上に同様にして蒸着を行った。この時の坩堝の温度は $180 \sim 190^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $8.0 \times 10^{-7}$  Torr (約 $1.1 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度 $0.5 \text{ nm/秒}$ で、膜厚は $20 \text{ nm}$ であった。更に、電子輸送層7の材料として以下に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E-1)を上記正孔阻止層6の上に同様にして蒸着を行った。

【0070】

【化20】



(E-1)

【0071】この時の坩堝の温度は $300 \sim 310^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $8.0 \times 10^{-7}$  Torr (約 $1.1 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度 $0.3 \text{ nm/秒}$ で、膜厚は $25 \text{ nm}$ であった。上記の正孔輸送層4から電子輸送層7を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0072】ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして $2 \text{ mm}$ 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。陰極8として、先ず、フッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )をモリブデンボートを用いて、蒸着速度 $0.04 \text{ nm/秒}$ 、真空度 $5.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $6.7 \times 10^{-4}$  Pa) で、 $0.5 \text{ nm}$ の膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 $0.5 \text{ nm/秒}$ 、真空度 $1.2 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.6 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚 $40 \text{ nm}$ のアルミニウム層を形成した。更に、その上に、陰極の導電性を高めるために銅を、同様にモリブデンボートを用いて加熱して、蒸着速度 $0.4 \text{ nm/秒}$ 、真空度 $1.2 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.6 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚 $40 \text{ nm}$ の銅層を形成して陰極8を完成させた。以上の三層型陰極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0073】以上の様にして、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-7に示す。表-7において、発光輝度は $250 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度での値、発光効率 $100 \text{ cd/m}^2$ での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は $100 \text{ cd/m}^2$ での値を各々示す。CIE色度座標値(JIS Z8701)を合わせて示す。ELスペクトルを図5に示す。発光色は白色であった。この素子は長期間保存後も、駆動電圧の顕著な上昇は見られず、発光効率や輝度の低下もなく、安定した素子の保存安定性が得られた。

【0074】

【表7】

表 7

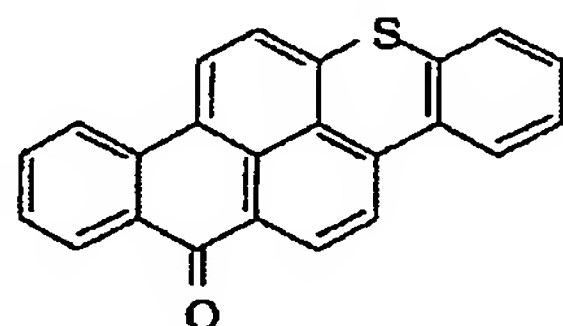
	発光層材料	発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] @250mA/cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm/W] @100 cd/m <sup>2</sup>	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100 cd/m <sup>2</sup>	CIE 色度座標	
						x	y
実施例 1	(I-10)	9955	2.88	7.3	8	0.358	0.408
実施例 2	(I-27)	8480	1.66	4.8	9	0.317	0.346
実施例 3	(I-3)	3970	0.62	2.6	13	0.267	0.287
参考例 4	(I-10)	3820	0.81	2.6	10	0.176	0.195
	(I-27)	6890	1.69	4.3	8	0.202	0.301
	(I-3)	6420	1.34	3.8	9	0.220	0.359
比較例 1	(I-27)	6590	1.51	2.4	5	0.412	0.514
比較例 2	(I-3)	2330	0.26	1.0	12	0.336	0.402
比較例 3	(HB-1)	1290	0.38	1.5	13	0.345	0.354

## 【0075】実施例2

発光層のホスト材料として例示化合物 (I-27) を、  
ドープ蛍光色素を以下の構造式に示すベンゾチオキサン  
テン誘導体 (D-2) とした他は実施例 1 と同様

【0076】

【化21】



(D-2)

【0077】にして素子を作製した。素子の発光特性を  
表-7に示す。ELスペクトルを図6に示す。発光色は  
白色であった。

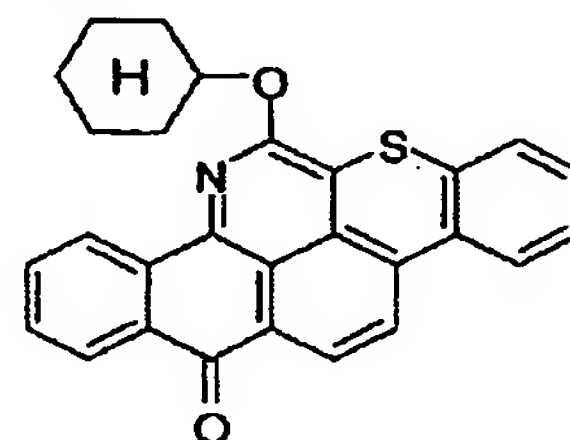
## 実施例3

発光層のホスト材料として例示化合物 (I-3) を、正  
孔輸送層側の膜厚 15 nm の領域におけるドープ蛍光色  
素としてベリレンを、正孔阻止層側の膜厚 15 nm の領  
域におけるドープ蛍光色素を以下の構造式に示すアザベ

ンゾチオキサンテン誘導体 (D-3) とした他は実施例  
1 と同様にして素子を作製した。

【0078】

【化22】



(D-3)

【0079】素子の発光特性を表-7に示す。

## 実施例4

実施例 1 で作製した素子を、電圧を変えて輝度レベルを  
変化させて発光スペクトルを測定し、色度座標を求めた  
結果を表-8に示す。色度座標値は若干変動するが、い  
ずれも白色発光領域であり、実用上は問題のない程度で  
あった。

【0080】

【表8】



表-8

電圧 [V]	輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	CIE色度座標	
		x	y
8	109	0.363	0.412
10	720	0.358	0.408
14	9955	0.345	0.393

## 【0081】参考例4

発光層材料に例示化合物（I-10）、（I-27）及び（I-3）を用い、発光層にドーブしない他は実施例1と同様にして素子を作製した。これらの素子の発光特性を表-7に示す。いずれも青色、青緑色の発光色であった。これらドーブしない素子の色度座標と実施例1～3で用いたドーブ色素の溶液での蛍光スペクトルから求めた色度座標値を図7に示す。

## 【0082】比較例1

正孔阻止層を設けず、電子輸送層の膜厚を45nmとした他は実施例2と同様に素子を作製した。この素子の発光特性を表-7に示す。青色発光は得られず、電子輸送層として用いたアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体からの発光にドーブ色素が加わった黄緑色発光が観測された。

## 比較例2

正孔輸送層を設けず、発光層材料に例示化合物（I-3）として、その膜厚を60nmとし、ドーブ色素としてアザベンゾチオキサンテン（D-3）を用いた他は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-7に示す。白色発光は得られたものの発光効率は低かった。

## 【0083】比較例3

青色発光層ホスト材料として前記化合物（HB-1）を用い、ペリレンとベンゾチオキサンテン（D-2）を各々1.0、0.4重量%ドーブし、正孔阻止層を設けず電子輸送層として45nmの（E-1）を用いた他は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-7に示す。白色発光は得られたものの発光効率は低かった。

## 【0084】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、特定の芳香族アミンからなる発光層に特定の発光色素を含

有させるために、高い発光効率の白色発光が達成でき、また安定性の向上した素子を得ることができる。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）やマルチカラー表示素子、或いは面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識等への応用が考えられ、特に、高耐熱性が要求される車載用、屋外用表示素子としては、その技術的価値は大きいものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図4】加法混色の概念を示したCIE色度座標図。

【図5】実施例1の有機電界発光素子からの発光スペクトル。

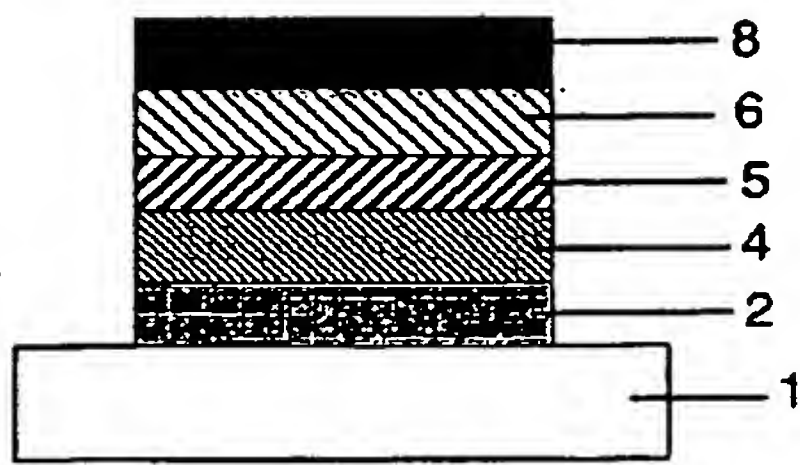
【図6】実施例2の有機電界発光素子からの発光スペクトル。

【図7】実施例1～3に用いたホスト及びドーブ色素からの発光のCIE色度座標図。

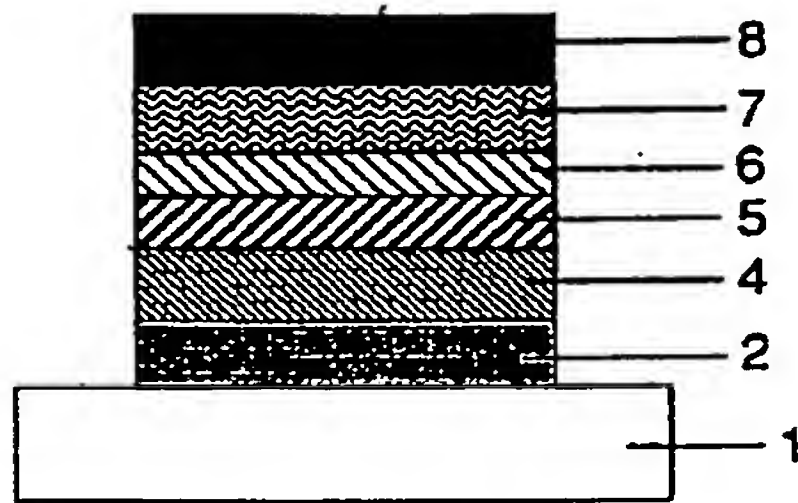
## 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極

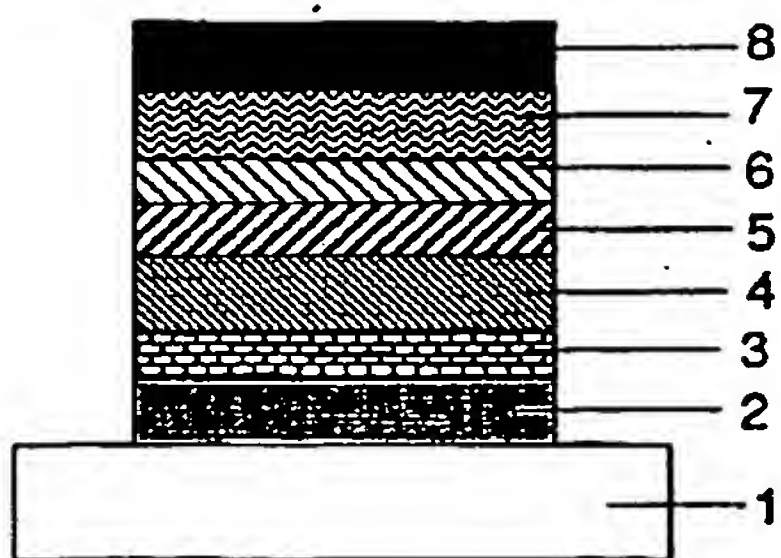
【図1】



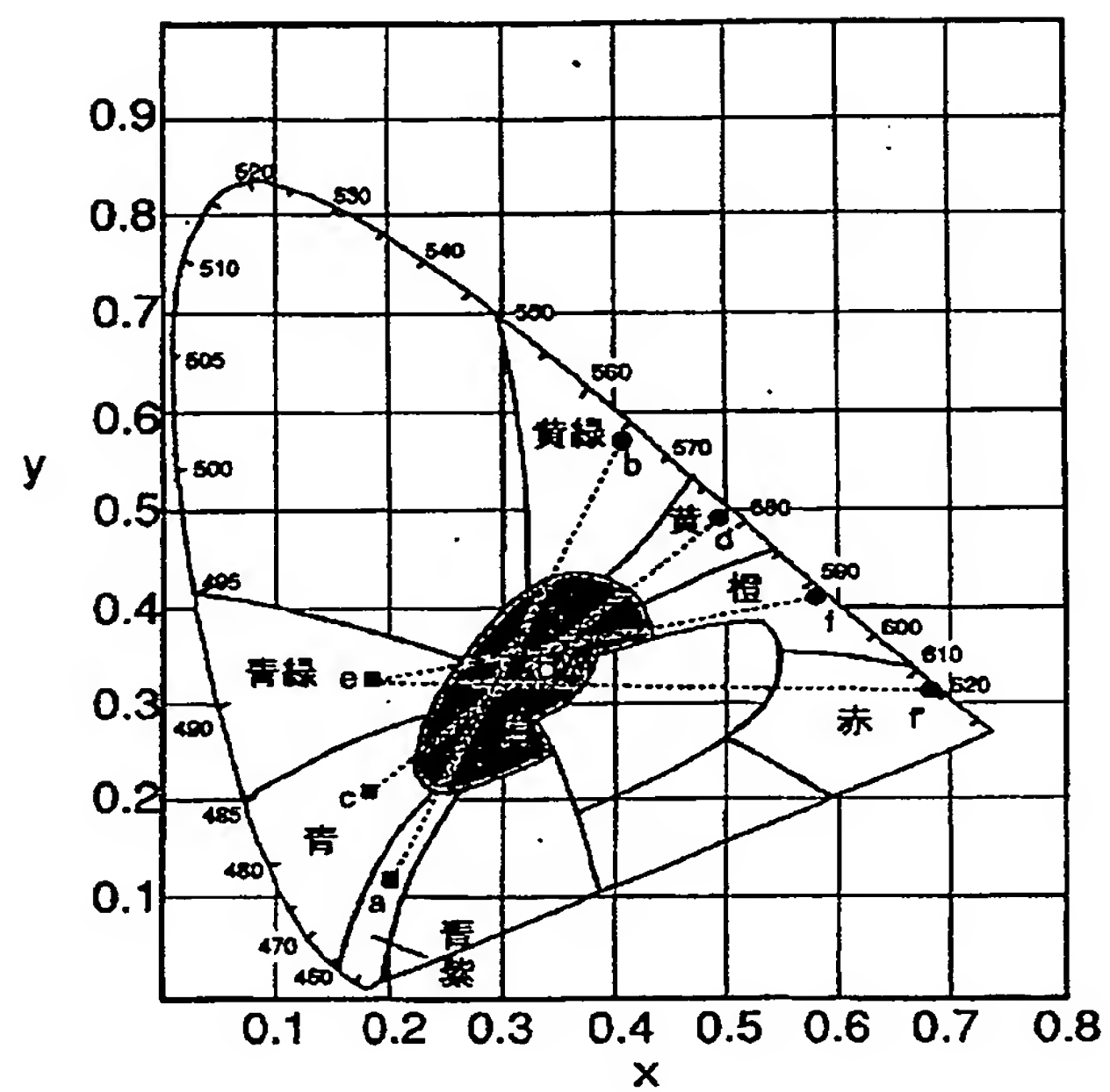
【図2】



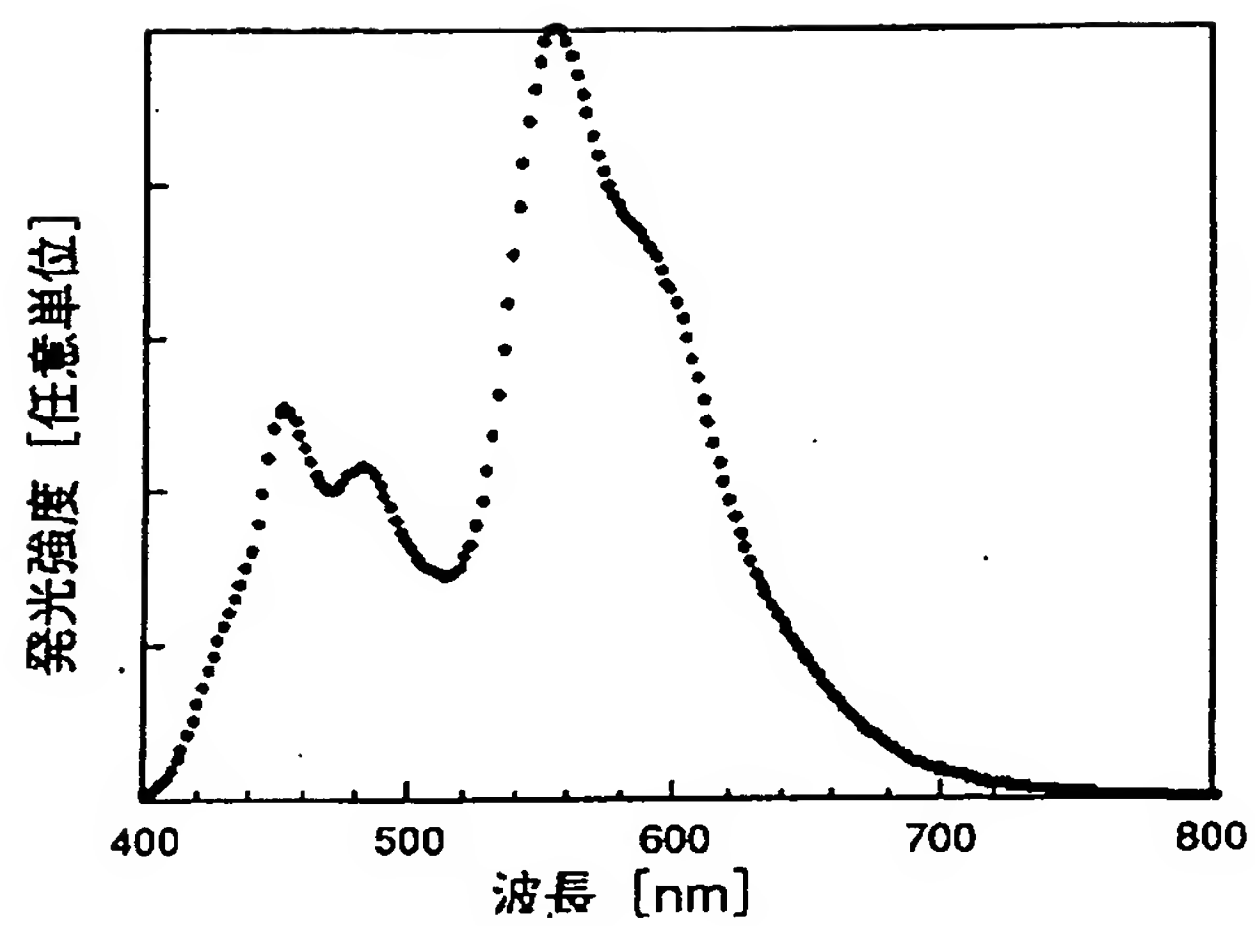
【図3】



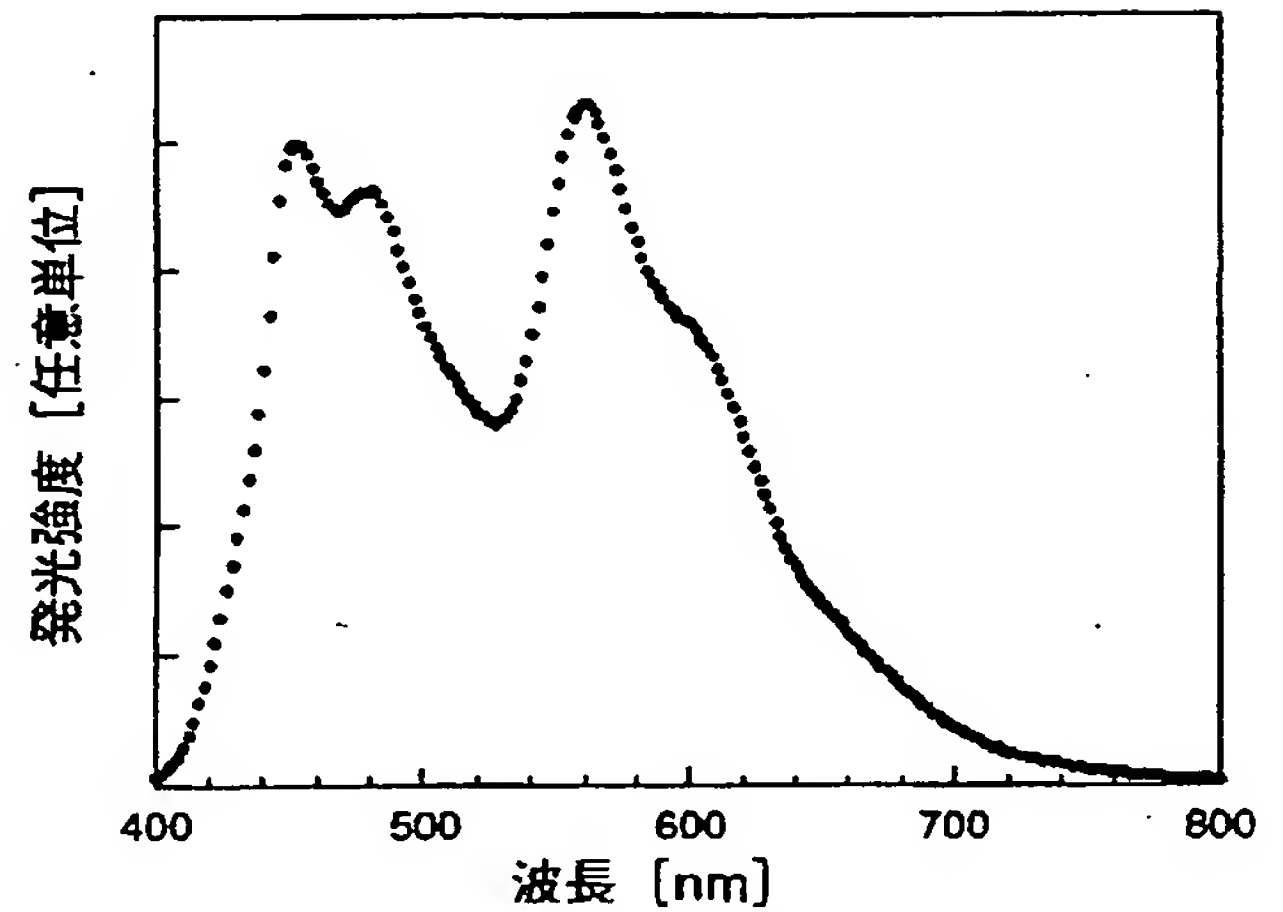
【図4】



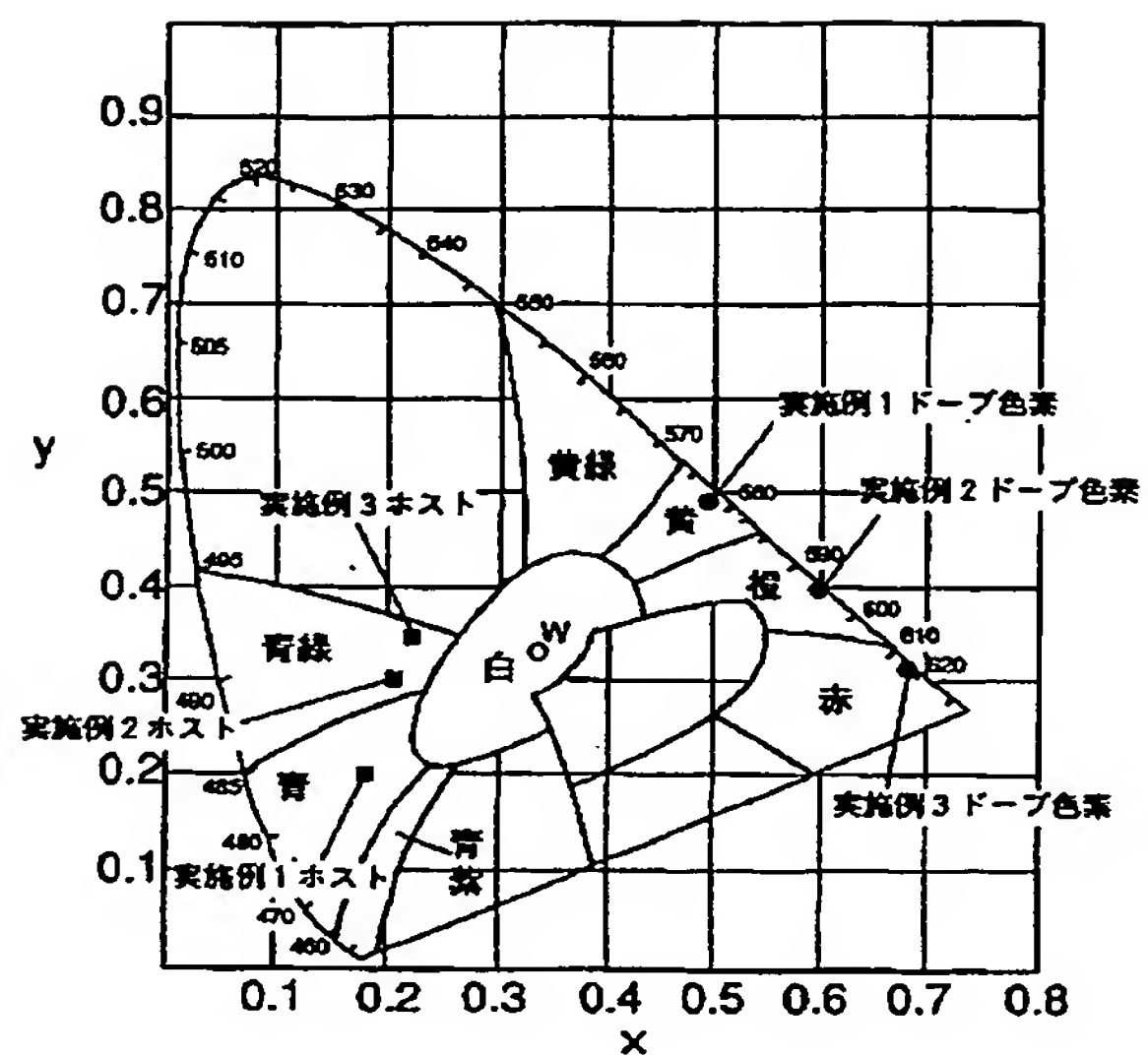
【図5】



【図6】



【図7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**